

INVESTIGAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS NAS PROXIMIDADES DA TRANSIÇÃO ISOTRÓPICA REENTRANTE – NEMÁTICA DISCÓTICA.

Elaine Galvão Marques (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Anderson Reginaldo Sampaio (Orientador), e-mail: anderson@dfi.uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra / Maringá, PR.

Física / Física da Matéria Condensada.

Palavras-chave: Reologia, Viscoelasticidade, Cristal Líquido Nemático.

Resumo:

A proposta central deste trabalho é o avaliar o comportamento viscoso e viscoelástico da mesofase liotrópica nemática discótica (N_D), em misturas ternárias envolvendo laurato de potássio (KL), decanol DeOH e água deuterada (D_2O), frente à mudança de concentração relativa de dois de seus principais constituintes. Para tal finalidade, foram realizados ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios. Os respectivos resultados serão discutidos em termos da influência da participação do surfactante KL no comportamento viscoso e viscoelástico destas mesofases frente mudanças de concentração, tensão de cisalhamento.

Introdução

Devido a sua dissipação anisotrópica, a reologia dos cristais líquidos nemáticos termotrópicos é fundamentada em uma generalização dos conceitos usados nas teorias de Frank-Oseen e Leslie-Erickson (Erickson, 1961; Leslie, 1966). Encontramos ainda nos trabalhos de Miezowicz a confirmação experimental de que, quando na presença de campos eletromagnéticos externos, os cristais líquidos nemáticos termotrópico exibem três coeficientes de viscosidade distintos η_1 , η_2 e η_3 que são observados de acordo com a orientação relativa do diretor da fase nemática (\vec{n}) em relação ao gradiente de velocidade \vec{u} (de Gennes & Prost, 1995). Nos cristais líquidos nemáticos liotrópicos, cujos constituintes básicos são micelas anisométricas suspensas em meio a um solvente, sua reologia se assemelha a dos termotrópicos, haja vista que na ausência de campos eletromagnéticos externos as flutuações de orientação do diretor, impostas pelas forças de cisalhamento, tornam a viscosidade do meio liotrópico efetiva (η_{ef}). Durante o cisalhamento importantes fenômenos físicos microscópicos podem ser evidenciados por meio de parâmetros viscoelásticos. Embora na literatura já existam trabalhos descrevendo

algumas das características viscosas das fases nemáticas liotrópicas, pouco se sabe a respeito de sua viscoelasticidade.

Materiais e métodos

Foram utilizadas 3 amostras envolvendo a mistura ternária de KL/DeOH/D₂O, cujas concentrações foram extraídas de um importante diagrama de fases (1985; FIGUEIREDO NETO). Dentre as fases exibidas neste diagrama estão a isotrópica (ISO), nemática discótica (N_D), nemática biaxial (N_B), nemática calamítica (N_C). A caracterização das referidas fases, bem como a identificação dos pontos de transição, foram realizadas por meio das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, processamento de imagem digital e conosopia de Amicy Bertrand. As concentrações dos constituintes das misturas, bem como os seus respectivos domínios das mesofases exibidas em cada concentração, encontram-se identificadas com linhas tracejadas coloridas na figura 01.

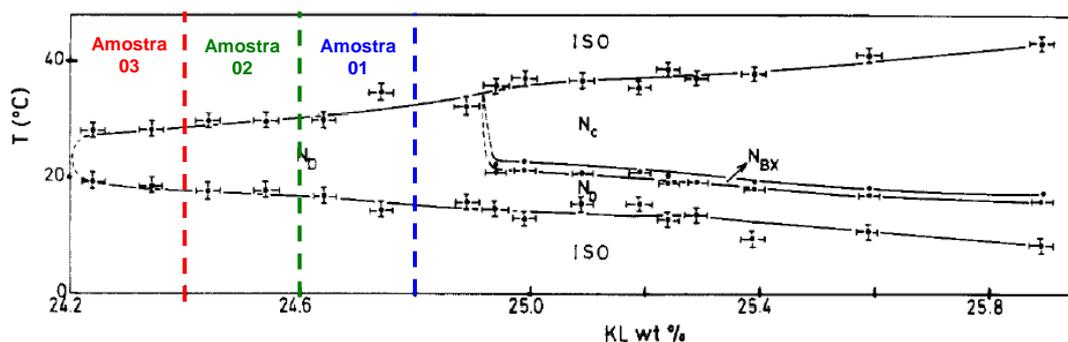


Figura 01: Diagrama proposto por Galerne e colaboradores (Figueiredo, 1995) para o sistema ternário KL/DeOH/D₂O. A concentração em massa de DeOH é fixa em 6,24%. As linhas tracejadas indicam a concentração e o domínio de cada mesofase.

Os ensaios reológicos foram realizados em uma plataforma modular Thermo Scientific modelo HAAKE[®] MARS II nos modos rotacionais e oscilatórios. Em todos os casos foram empregados o uso da geometria cone-plate, sensor de cisalhamento C35/2 Ti (gap 0,04 mm, ângulo do cone 2,0° e raio do cone 17,5 mm) e temperatura constante (20,0 °C) no domínio da fase N_D. As curvas de viscosidade foram obtidas no modo rotacional com controle da tensão de cisalhamento ($0,1 Pa < \tau < 10,0 Pa$). Os ensaios oscilatórios dinâmicos foram realizados em função da amplitude da tensão de cisalhamento ($0,1 Pa < \tau < 4,0 Pa$) com a frequência de oscilação constante (1,0 Hz).

Resultados e Discussão

Neste trabalho a viscosidade aparente das misturas liotrópicas 1, 2 e 3 foi avaliada em função do aumento da tensão de cisalhamento, para diferentes

concentrações do surfactante KL, conservando fixa em 6,24 wt% a concentração relativa do cosurfactante DeOH. Os resultados encontram-se ilustrados na figura 2(a). Em todas as curvas percebe-se uma diminuição no valor da viscosidade aparentes decorrentes do aumento da tensão de cisalhamento. Este comportamento de fluxo fracamente não-Newtoniano, se assemelha reportado por Risi e Colaboradores (Risi, 2015). Percebe-se ainda em cada uma das curvas uma leve inflexão nos valores de viscosidade aparente próximo a tensão de 1,0 Pa. Este comportamento é coerente com a existência de uma tensão mínima de orientação (τ_o) reportado por Salili e colaboradores (Salili, 2014). Segundo os autores τ_o está relacionado à tensão mínima a partir do qual a viscosidade do meio nemático deixa de ser efetiva tendendo assintoticamente a um dos coeficientes anisotrópicos de viscosidade de Leslie. Comparando as 3 curvas, percebe-se os valores de viscosidade aumenta em decorrência de uma maior participação de KL na mistura.

Os valores do módulo de recuperação elástica (G') e do módulo de dissipação plástica (G'') determinados via ensaios oscilatórios dinâmicos em função do aumento amplitude da tensão de cisalhamento são reportados na figura 2 (b). Note que para cada concentração $G' < G''$ para tensões de cisalhamento maiores que 1 Pa, indicando um comportamento viscoelástico predominantemente viscoso. Embora pequeno o comportamento elástico não pode ser desprezado. Comparando as diferentes curvas, em especial no que diz respeito aos valores de G' , percebe-se que a resposta elástica do meio cresce para uma maior concentração do surfactante KL é aumentada; em especial no domínio de pequenas amplitudes ($\tau < 1,0 Pa$). Este resultado está ligado ao potencial de interação intermicelar do meio. Ele confirma a natureza fracamente não Newtoniana da mesofase liotrópica N_D , indicando que parte da energia proveniente das forças de cisalhamento podem estar sendo utilizada para deformar elasticamente (estirar) as micelas do meio.

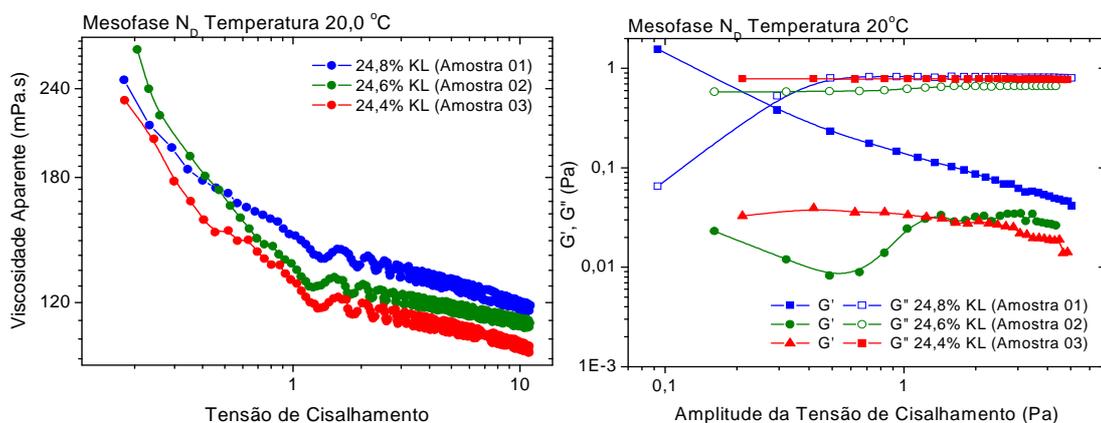


Figura 02: (a) Viscosidade aparente exibidas pelas amostras 01, 02 e 03 como função do aumento da tensão do aumento da tensão de cisalhamento.(b) Módulo de recuperação elástica (G') e módulo de dissipação plástica (G''), como função da amplitude da tensão de cisalhamento (varredura de amplitude).

Conclusões

O comportamento reológico da fase nemática liotrópica é fracamente não newtoniano. Uma inflexão na curva de viscosidade coerente com a existência de uma tensão mínima de orientação foi observada próxima a tensão de cisalhamento de 1 Pa. A mesofase N_D exibe fraca viscoelasticidade e comportamento predominantemente viscoso. O aumento da participação do surfactante KL promove o aumento da viscosidade aparente modificando a relação entre os valores de G' e G'' para pequenas amplitudes de tensões de cisalhamento.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo suporte financeiro deste projeto.

Referências

DE GENNES, P., & PROST, J. **The physics of liquid crystals** (2a Edição ed.). Oxford: Oxford University Press, 1995.

FIGUEIREDO NETO, A. M.; LIEBÉRT, L.; GALERNE, Y.; J. **Phys. Chem.**; 89; 3737, 1985.

LESLIE, F. M. **Some constitutive equations for anisotropic fluids**. *Quart. J. Mech. Appl. Math.* 19, p. 357- 370, 1966.

RISI, C.L. S., et al. **Shear viscosity and rheology of ternary and quaternary lyotropic liquid crystals in discotic and calamitic nematic phases**. *Rheol Acta*, 54, p. 529 – 543, 2015.

SM Salili, C Kim, S Sprunt, JT Gleeson, O Parri. **FLOW PROPERTIES OF A TWIST-BEND NEMATIC LIQUID CRYSTAL**. The Royal Society of Chemistry, 2014.